Agilent 6230 LC-TOF を用いた 有機エレクトロルミネッセンス（EL）材料の分析

<要旨>
LC-TOF を用いて有機 EL 材料の一種である[Ir(ppy)$_3$]及び[Ir(piq)$_3$]の精密質量を測定し、Mass Hunter の GF[1)]コマンドを用いて精密質量から組成式を計算した。その結果、H^+付加体の生成を促進する溶離液系を用いること、及び Na, K などの付加体イオンの生成を同時に促進することによって、理論組成式と一致することが分かった。

1) GF; Generate Formulas from spectrum peaks

Key Words: 有機 EL 材料、金属錯体、精密質量、LC-TOF

＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊＊

1．はじめに

有機 EL(organic electroluminescence)ディスプレイはカラー表示が難しかった従来の無機 EL ディスプレイに代わり、今後は急激な成長が予想されている次世代型のディスプレイとして知られている。様々なタイプの有機 EL 発光材料が使われているが、これらは白金、ルテニウム、イリジウムなどの有機金属錯体がである。例えばイリジウムは配位子を変えることにより、赤、青、緑の燐光材料を得ることが可能で試薬グレードの Tris(2-phenylpyridinato)iridium(III) [以下 Ir(ppy)$_3$]や Tris[1-phenylisoquinoline-C^2,N]iridium(III) [以下 Ir(piq)$_3$] などが市販されている。本報告ではこれら燐光材料の LCMS 分析を行い、得られた精密質量から組成式の推定を行った。これらのような有機金属錯体は、金属由来の複雑な同位体パターンを持ち、また、溶液中でラジカルとプロトン付加イオンが共存し、両者の同位体が重なることから、組成式計算ソフトを用いた組成式の計算は金属を含まない有機化合物に比べて難しい場合があるが、ESI でイオン化を促進し、Mass Hunter Qualitative Analysis ソフト を用いることにより、組成式の推定が可能であることが分かった。

2．装置及び測定条件

分析条件を Table 1 に示した。移動相はメタノール及び 10mM ギ酸アンモニウム水溶液（0.1%ギ酸を含む）を用いた。MS はイオン源に dual ESI を用いた Positive モードで測定した。Ir(ppy)$_3$ 及び Ir(piq)$_3$ は THF に溶解して調整した。

Table 1　Analytical conditons for LCMS

HPLC		MS	
Instrument	Agilent1290 series	Instrument	Agilent6230 TOF
	Binary Pump(G4220A)	Mass range	100 - 1700(m/z)
	Well Autosampler (G4226A)	Polarity	Positive
	Column Oven (G1316C)	Ionization	dual ESI
	DAD (G4212A)	Nebulizer	N_2 (50 psi)
Column	ZORBAX Eclipse Plus C18	Drying gas	N_2 (10L/min)
	(4.6 x 50mm, 1.8μm)	Drygas temp.	300 °C
Mobile phase	A;10mMHCOONH$_4$(0.1%HCOOH)	Reference ion	m/z 121.050873
	B; CH_3OH		m/z 922.009795
	(A/B: 10/90)	Mode	MS (4GHz mode)
Flow rate	0.5 ml/min	Fragmentor	100V
Oven temp.	40°C		
Injection vol.	0.2μl		
Sample	Sample 10ng/μl(THF solution)		
DAD	580nm		

Ir(piq)$_3$: $C_{45}H_{30}IrN_3$, Mw 803.2046, Ir(ppy)$_3$: $C_{33}H_{24}IrN_3$, Mw 653.1576　(有) ミネルバライトラボ製試薬

3．結果および考察

Fig.1 に Ir(piq)$_3$ 及び Ir(ppy)$_3$ の HPLC クロマトグラム及び TIC をそれぞれ示した。いずれも極微量の副生成物ピ

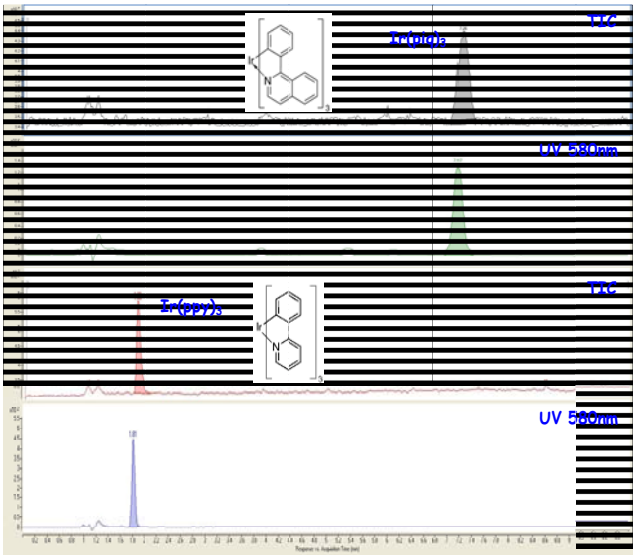

Fig.1 HPLC chromatogram, and TIC of Samples(each 10 µg/ml)

ークが見られたが、DAD 580nm のピークから求めた純度は、$Ir(piq)_3$ 95%及び $Ir(ppy)_3$ 98%と高純度であった。Fig.2 に Ir(piq)3 の MH^+, $(M+Na)^+$及び$(M+K)^+$の分子量関連イオンをそれぞれ示した。また、精密質量から計算した各イオンの Ion Formula, 及び組成式候補を用いて計算した同位体強度比(イオンに重ね書きされた長方形)も併せて示した。また、Table 2 に各分子量関連イオンから求めた組成式候補、Score 及び誤差をまとめて示した。

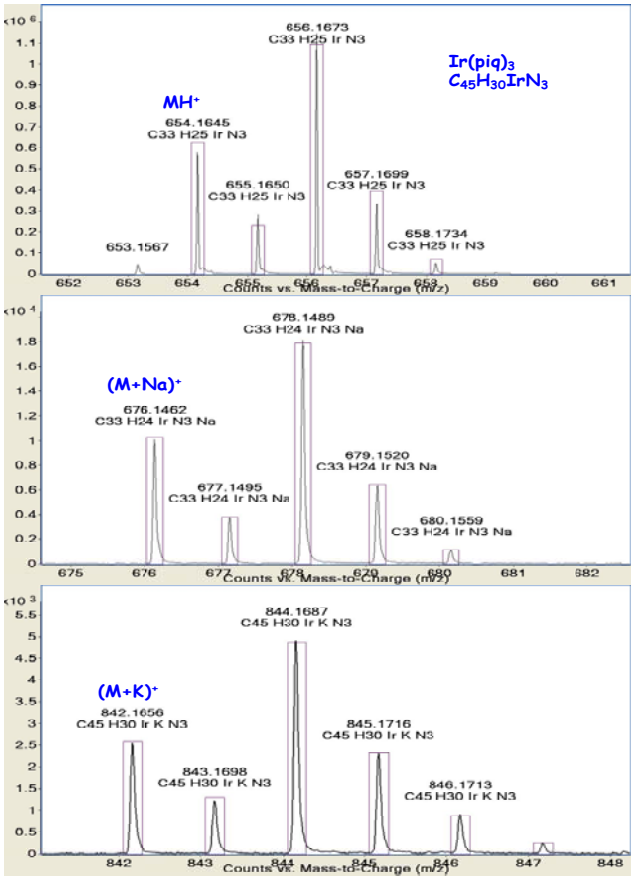

Fig.2 Mass spectra of $Ir(piq)_3$

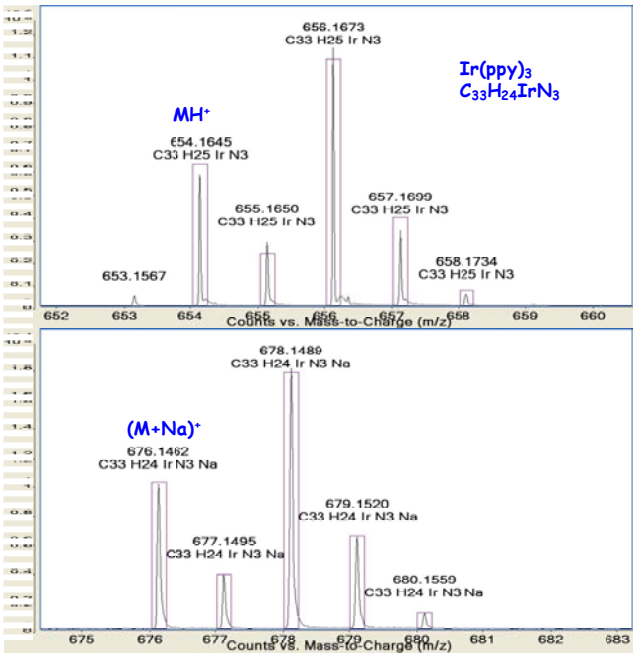

Fig.3 Mass spectra of $Ir(ppy)_3$

Fig.3 及び Table 3 に Ir(ppy)3 の MH^+, $(M+Na)^+$及び各分子量関連イオンから求めた組成式候補、Score 及び誤差をまとめて示した。

Table 2 Results of generate formulas from spectrum peaks for $Ir(piq)_3$

Ion	Formula	Ion Formula	Calc m/z	Score	Diff (ppm)
(M+H)+	C45 H30 Ir N3	C45 H31 Ir N3	804.2118	92.77	1.7
Ion	Formula	Ion Formula	Calc m/z	Score	Diff (ppm)
(M+Na)+	C45 H30 Ir N3	C45 H30 Ir N3 Na	826.1938	98.65	1.36
Ion	Formula	Ion Formula	Calc m/z	Score	Diff (ppm)
(M+K)+	C45 H30 Ir N3	C45 H30 Ir K N3	842.1677	97.01	1.88

Table 3 Results of generate formulas from spectrum peaks for $Ir(ppy)_3$

Ion	Formula	Ion Formula	Calc m/z	Score	Diff (ppm)
(M+H)+	C33 H24 Ir N3	C33 H25 Ir N3	654.1649	88.64	0.30
Ion	Formula	Ion Formula	Calc m/z	Score	Diff (ppm)
(M+Na)+	C33 H24 Ir N3	C33 H24 Ir N3 Na	676.1468	99.46	0.74

4．まとめ

LC-TOF を用いる有機金属化合物の分析において、ESI で化合物のイオン化を促進し、MH^+及び Na 等の付加イオンを生成させることにより、測定した精密質量から High Score で組成式候補を求めることが出来た。

【LCMS-201106SM-001】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに

変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp